

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60051502
PUBLICATION DATE : 23-03-85

APPLICATION DATE : 31-08-83
APPLICATION NUMBER : 58157714

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : SUZUKI NOBUKAZU;

INT.CL. : B01D 13/00 B01D 53/22 H01M 12/06

TITLE : GAS PERMSELECTIVE COMPOSITE MEMBRANE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a gas permselective composite membrane excellent in permselectivity of oxygen gas, obtained by coating at least the single surface of a hydrophilic porous membrane with a thin layer comprising a mixture of fine metal oxide particles and a specific water soluble high-molecular compound.

CONSTITUTION: At least the single surface of a hydrophilic porous membrane with a pore size of $1\mu\text{m}$ or less or a porous membrane, to which hydrophilic treatment is preliminarily applied by coating or containing alcohol, is coated with a solution mixture consisting of an aqueous solution of a water soluble high-molecular compound such as polyvinyl alcohol or carboxy methyl cellulose and a suspension of hydrated or hydratable metal oxide such as SnO_2 , ZnO , Al_2O_3 , MgO or CaO , metal oxide having oxygen absorbing capacity such as Cu_2O , MnO or NiO or metal oxide having a rutile crystal structure such as TiO_2 or VO_2 in a thickness of 10nm – $10\mu\text{m}$. By this method, a composite membrane suitable for an air electrode excellent in permselectivity of oxygen gas and enabled in heavy load discharge over a long period of time is obtained.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

④ 日本特許庁 (JP)

④ 特許出願公開

④ 公開特許公報 (A) 昭60-51502

④ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)3月23日

B 01 D 13/00

B-6949-4D

53/22

Z-7917-4D

H 01 M 12/06

7268-5H

審査請求 未請求 発明の段 I (金4頁)

④ 発明の名称 ガス選択透過性複合膜

④ 特 願 昭58-157714

④ 出 願 昭58(1983)8月31日

④ 発 明 者 鶴 田 慎 司 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究

所内

④ 発 明 者 鈴 木 信 和 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究

所内

④ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

④ 代 理 人 井 邊 士 則 近 京 街 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ガス選択透過性複合膜

2. 特許請求の範囲

多孔膜の少くとも一方の面が金属酸化物微粒子と水溶性高分子化合物との混合体層で被覆されていることを特徴とするガス選択透過性複合膜。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、水素/酸素燃料電池、金属/空気電池、酸素センサー用の空気電極を製造する際に用いて有効なガス選択透過性複合膜に関し、更に詳しくは、密くても長時間に亘り重負荷放電が可能で保存性能に優れた空気電極用の酸素ガス選択透過性複合膜に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来から、各種の燃料電池、空気/圧縮空気を用いる空気/酸素金属燃料電池やガムパニ型の酸素センサーなどの空気電極には、ガス拡散電極が用いられてきている。このガス拡散電極としては、初期

には均一孔分布を有する単型の多孔質電極が用いられていたが、最近では、酸素ガスに對する電気化学的還元能（酸素をイオン化する）を有しかつ膜電極機能も併有する多孔質の複合膜本体と、該電極本体のガス側面に一体的に形成される層膜状の親水性層とから成る2層構造の電極が多用されている。

この場合、電極本体は主として、酸素ガス還元電位の低いメタルタンクステン酸：パラジウム・コバルトで被覆された酸化タンクステン；ニッケル；銀；白金；パラジウムなどを薄層状粉末のような導電性粉末に担持せしめて成る粉末にポリテトラフロロエチレンのようを結着剤を添加した後、これを金属多孔質体、カーボン多孔質体、カーボン繊維の不織布などと一体化したものが用いられている。

また、電極本体のガス側面に形成される親水膜層としては主にポリテトラフロロエチレン、テトラフロロエチレン・ヘキサフロロプロピレン共重合体、エチレン・テトラフロロエチレン共重合

体などのフラスコ底部、又はガラスビュレットなどの
頸部から制膜による除膜であつて、例え、粒径
 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の粒子から炭酸カルシウムの結晶化；これら
析出の硬結を加熱処理して不能溶化し灰状のもの
へ；同じく硬結性炭酸の；これら析出の炭酸の一
部をフラスコ底部で結晶化せしめる；これら炭酸系
を塩化カルシウム・硝酸カルシウムなどと共にローレン
加圧加熱処理したフィルム状のもの、もしくはロー
レン加圧加熱処理しないフィルム状のもの；など
の硬結性炭酸を不溶な多孔性の薄膜である。

しかしながら、上記した従来構造の空気電極において、電極本体のガス側表面に積層されている撥水性層は、脂肪酸に対しては不透過性であるが空気又は空気中の有害ガスに対しては不透過性ではない。

そのため、例えば空気中の炭酸ガスが電解水層を通過して電極本体内に侵入して活性層に吸着した場合、その部位の酸素ガスに対する電気化学的還元電位が低下して重炭酸塩が阻害される。また炭酸塩がアルカリ性溶液の場合には、電解液の電

質、温度の低下又は距離が距離のときには酸腐蝕
応力の不動型化などの現象を引き起こす。更には
酸腐蝕（電極本体の多孔質部分）で、酸腐蝕を生
成して孔を閉塞し、電気化学的還元が行なわれる
領域を減少させるので電流密度が阻害される。

このようなことは、製造した電機を長時間保存しておく場合又は、長時間使用する場合電熱の性能が設計値から低下するという事態を招く。

このため、空気運搬の排水性層のガス（窒素）に更にアモルグ七酸化鉄の水酸化物のような鉄酸化物を取り附ける層を設け七酸化鉄の電位が低減されている。これは、上記したような不都合な現象をある程度防止することはできるが、ある時間経過後、これら吸着物が飽和状態に達しその吸着能力を喪失すれば、その効果も消滅するのでせうな水質の汚染防止はやはり得られない。

(発明の目的)

本発明は、酸気ガスの選択的速効に資し、しるがため、空気電極に適用した場合、酸気ガスを選択的に通過して空気中の酸気ガス等の有害ガスを

電池本体内に侵入させることがなく、それゆえ長期に亘る重負荷放電が可能で保存性能にも優れた空気電池の製造に特約なガス選択透過性複合膜の提供を目的とする。

(羅明 の 経 歴)

本発明の複合膜は、多孔性膜の少くとも一方の面が含晶酸化有機粒子と水溶性高分子化合物との混合体層で被覆されていることを特徴とするものである。

水切りの場合においても、多孔性膜は親水性膜であるか、あるいは、あらかじめアルミナ^①等の親水材が全面に付着して親水性処理を施した膜であることが望ましいが、使用する水溶性高分子化合物との親和力が強いものであるため親水性膜の使用も可能である。また、空気乾燥に使用する場合に、気泡不依に陥着することを考慮すれば可塑性に富むものであることが望ましい。

なお、その孔徑には明に制限はないが、ビンホールのない複合膜を得るためには多孔膜の孔徑が大きくなるほど厚い被膜層を必要とし、作業性が悪

くたるため、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、該多孔性樹脂は、上記した微細孔が均一に分布するものが好ましく、その微細孔のうち片側孔の総数が側面管壁に対し0.3~90%の範囲にあるものが好適である。

一方、多孔性微膜面に形成する被覆膜の成分組成としては、ポリビニルアルコール (PVA) や、メタノール系モノロース (CMC) などの水溶性高分子化合物と金属錯体微粒子との混合物である。しかしその割合は比較的に固定しないが、金属錯体化合物の割合が相対的に高気体透過性が高くなるので、複合膜の用途、多孔性膜の孔構造および孔径分布等を考慮し、上記の割合を適当に調節すべきである。

使用する水溶性高分子化合物としては、上記の PVA 系のポリアルコール；CMC 等のポリ（カルボキシエステル）を始め、ポリアクリルアミド等のポリアミド；ポリアクリル酸等のポリカルボン酸やその塩；ポリ（エチレンオキシド）等のポリエーテル；でんぶ等の天然高分子化合物；などをあげることができる。

また、使用する金属酸化物の種類としては、第1の項として、例えば二酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、三酸化二アルミニウム(Al_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化クロム酸(CrO_3)、酸化バリウム(BaO)、二酸化チタン(TiO_2)、二酸化ケイ素(SiO_2)等の含水又は水溶性の酸化物；

第2の項として、

例えば二酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化銅一価(Cu_2O)、酸化マンガン(MnO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化三コバルト(Co_3O_4)等の酸素受容態を有する酸化物；

第3の項として、

例えば二酸化錫(SnO_2)、二酸化チタン(TiO_2)、二酸化バナジウム(VO_2)、二酸化モリブデン(MoO_3)、二酸化タングステン(WO_3)、二酸化ニッケル(NiO)、二酸化ニオブ(Nb_2O_5)、二酸化クロム(CrO_3)、 α -二酸化ニッケル($\alpha\text{-NiO}$)、二酸化オキシウム(OxO)、二酸化ロジウム(Rh_2O_3)、二酸化イリジウム(Ir_2O_3)、二

化白金(PtO_2)等

のメタル酸化物を有する酸化物；等を含けることができる。

上記したような金属酸化物の微粉末の水性懸濁液、好ましくはゾル状コロイド液と、水溶性高分子の粉末もしくは水溶液とを混合して調製した層状によつて前述した多孔性膜表面を直接被覆したのも形態を乾燥除去することにより本発明の複合膜を作成することができる。

乾燥の方法としては、凍結法、スプレー法、ブレイク法等を用いることができる。このとき、複合膜の厚みは10nm~10 μm であることが好ましく、膜厚みが10nm未満の場合には、形成された複合膜にピンホールが多発するようになりその有害ガスに対する侵入防止効果が悪化すると同時に、被覆の機械的強度が低下して破損し易くなる。また、逆に10 μm を超えると乾燥ガスの透過量が減少するので、燃料電池に適用した場合に必要の良好な発電特性を低下せしめる。

(発明の実施例)

以下、本発明の複合膜の製法を実施例に依りて説明する。

実施例1

粒子径10×100nmの酸化アルミニウム粒子を主成分とするゾル液(商品名：アルミナゾル200；日産化学工業(株)製)に蒸留水を加え Al_2O_3 10重量%とし、これに同量の10重量%PVA水溶液を加えたのち、全液を2.5g/枚に調製し、 Al_2O_3 2多、PVA2多を含有する複合膜を作成した。

この膜厚を、平均孔径0.25 μm 、空孔率70%のセルロース系エポキシ多孔膜(商品名：ミリポVAS；ミリポコーポレーション製)の片面に15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の割合で涂布した。

これを常態常圧下で乾燥すると1~2日で複合膜が形成され、複合膜が作成できた。

この複合膜の吸気および二酸化炭素透過速度(J_{O_2} および J_{CO_2} ； $\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{cmHg}$)をガスクロマトグラフを排出手法とする等圧法で測定し、両者の比(ガス透過比： $\text{J}_{\text{O}_2}/\text{J}_{\text{CO}_2}$)を算出した。

その結果、該複合膜は二酸化炭素に比べ吸気は1.4倍良好に透過することが確認した。

実施例2

発布試験として粒子径10~20nmの酸化ニッケル(商品名：スノーテンタス；日産化学工業(株)製)をもとに NiO 20重量%、CMC5重量%を含有する膜を作成して用いた他は実施例1と同様にしてガス透過比1.8の複合膜が作成できた。

実施例3

多孔性膜として孔径0.2×0.2 μm 、空孔率78%のポリプロピレン膜(商品名：ジュラガード2400；ポリプラスチックス(株)製)を用いた他は実施例1と同様にしてガス透過比1.3の複合膜が作成できた。この複合膜は両面1で用いた多孔膜より透過率の小さな多孔膜を用いて作成したにも関わらず、実施例1の複合膜より約10倍大きなガス透過速度を示したが、これ性多孔膜の平均孔径の約10倍に近くなるから大きいと考えられる。

以上の結果を次表に示す。

表

	J_{O_2} ($\text{ml/min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$)	J_{CO_2} ($\text{ml/min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$)	J_{O_2}/J_{CO_2}
実施例1	4.5×10^{-3}	3.2×10^{-3}	1.4
# 2	2.5×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.3
# 3	3.9×10^{-3}	3.1×10^{-3}	1.3

〔 発 明 の 効 果 〕

以上の説明で明らかなように、本発明の膜含有膜は二酸化炭素に比べ高い酸素透過性を示し、これを補填本体と組合わせて膜の空気阻値は長時間に亘り濃度勾配差が可能になるとともに、その保存性能も向上する。

しかも、該膜台座の作成にあつては何等特殊な装置、試薬を必要とせず、常圧常圧下で作成できるので、工業的には低コスト、少作業で大量かつ品質な製造が可能で極めて有用である。